

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1502 – 1507

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Phase field study on the effect of shear flow on polymer phase separation

Yuechan Li ^{a,*}, Rongpei Shi ^{b,c}, Cuiping Wang ^b, Xingjun Liu ^b, Yunzhi Wang ^c*a Department of Mechanical Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen, 361024, P.R. China;**b Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, and Research Center of Materials Design and Applications, Xiamen University, Xiamen 361005, P.R. China;**c Department of Materials Science and Engineering, The Ohio State University, 2041 College Road, Columbus, Ohio 43210, USA*

Abstract

Shear flow is the main external condition during the preparation of polymer materials. In this paper, microstructural evolution and the size of equilibrium phase during different shear flow in binary polymer systems were investigated via phase field simulation, using Flory-Huggins model and Cahn-Hilliard method. It is found that shear flow greatly affected the microstructure of polymer materials, and anisotropy materials can be prepared by controlling the shear flow.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](#).

Keywords: Shear flow; Polymer; Phase separation; Microstructure; Phase field

剪切场对聚合物相分离组织影响的相场动力学研究

李月婵 ^{a,*}, 施荣沛 ^{b,c}, 王翠萍 ^b, 刘兴军 ^b, 王云志 ^c*a 厦门理工学院机械工程系**b 厦门大学材料学院材料科学与工程系**c 美国俄亥俄州立大学材料科学与工程系*

* Corresponding author. Tel.: +86-15260202076.

E-mail address: liyuechan@xmut.edu.cn.

摘要

剪切作用是聚合物材料制备加工过程中主要的外界影响因素之一。本研究采用 Flory-Huggins 热力学模型及 Cahn-Hilliard 相场动力学方法考察了不同剪切速率下材料的组织形貌演化及其对平衡相区尺寸的影响。结果表明, 剪切场很大程度上影响了共混材料的组织形态, 可实现各向异性材料的制备。

关键词: 剪切场; 聚合物; 相分离; 组织; 相场动力学

1. 引言

随着聚合物材料在许多高新技术领域应用中的推广, 利用新技术、新方法制备具有特定性能的聚合物材料已经成为了当前研究的热点。Spinodal 分解现象是普遍存在于聚合物混合物体系中的相分离现象, 利用液相 spinodal 分解过程制备具有特定相形态组织结构的材料是聚合物材料发展的一个新方向。

剪切作用是聚合物材料制备加工过程中主要的外界影响因素之一。目前已有许多学者^[1-5]对剪切场下液相混合物的 spinodal 分解过程的组织结构演化进行了研究, 并发现剪切场将加速沿剪切方向的相分离区的生长, 从而导致各向异性的组织结构产生。Hashimoto 等^[1]发现, 在聚合物共混物中, 当剪切速率很大时体系的组织沿剪切方向延长, 其称为“细绳相”(String Phase)。而且随着剪切速率的增加, 该相的直径减小, 当剪切速率足够大时, 细绳相的直径接近界面厚度, 则体系将成为一个均相体系^[2]。此外, 在一系列实验中发现, 加入剪切之后, 在聚合物溶液中相分离的临界温度以上体系仍可以形成很强的成分分布差异^[6-11]。Helfand 及 Fredrickson 等^[12, 13]认为这些组织并不是真正的相分离组织, 而只是在剪切场作用下大尺度范围的浓度涨落。Onuki^[14-16]则提出产生该现象的主要原因是剪切场扩大了相分离区间。不过, 关于剪切场对相行为影响的机理目前还不明确。

本文将采用热力学计算及相场动力学模拟, 考察不同剪切速率下材料的组织形貌演化及其对平衡相区尺寸的影响, 以实现材料相分离过程的组织演化可视化研究。

2. 数值模型

假设聚合物为不可压缩的粘性液体, 且其密度为常数, 则混合物体系的 Flory-Huggins 热力学模型^[17]及 Cahn-Hilliard 相场动力学模型^[18]可表示为:

$$f_{vol} = [RT(\frac{(1-\phi)\ln(1-\phi)}{N_1} + \frac{\phi\ln(\phi)}{N_2}) + \chi(1-\phi)\phi]/V_m \quad (1)$$

$$\frac{D\phi}{Dt} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla\phi = M\nabla^2 \left(\frac{\partial(f_{vol}(\phi))}{\partial\phi} - 2\kappa(\phi)\nabla^2\phi \right) + \zeta(r,t) \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3)$$

$$\rho_0 \frac{D\vec{u}}{Dt} = \rho_0 \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} \right) = -\nabla S - \phi \nabla \mu_\phi + \eta \nabla^2 \vec{u} \quad (4)$$

其中 $f_{vol}(\phi)$ 为块体自由能, N_i 为组元 i 的聚合度, ϕ 为 B 组元的体积分数, V_m 为混合物的摩尔体积, χ 为 Flory-Huggins 相互作用参数, 其表达式如下: $\chi = A + BT + DT \ln T$ 。

$\zeta(r, t)$ 为体系中的随机噪声项, $\kappa(\phi)$ 为界面梯度能参数, 可以通过平均场近似, 即随机相近似

(RPA) 获得^[19]:

$$\kappa(\phi) = \frac{\chi r_0^2}{6} + \frac{a^2 RT}{36\phi(1-\phi)} \quad (5)$$

其中, r_0 为相互作用能的作用距离, a^2 为统计链段长度的平方。M 为迁移率, \vec{u} 为体系的速度向量, ρ_0 为重量密度, η 为粘度系数, $-\phi \nabla \mu_\phi$ 为势能项中的连续表面张力^[20], S 包括了压力以及其它一些维持不可压缩性的力。

3. 结果与讨论

图 1 为计算的具有液相 Spinodal 分解的聚合物共混物材料的热力学相分离图。在该聚合物体系中, 共混材料具有较大的不互溶区。本研究中主要针对 350K 时具有临界点成分的混合物体系(1)及偏离临界点成分的体系(2), 考察不同剪切速率对材料的组织结构的影响。

图 2 所示的为不同剪切速率下具有临界点成分 (体系 1) 的相平衡组织形貌。从图中可以看出, 当剪切速率很小时, 如 $\dot{\gamma} = 1 \times 10^{-6}$, 剪切场对相分离组织的影响很小, 材料是各向同性的两相连续结构。随着剪切速率的增加, 连续相发生取向, 形成沿剪切方向平行排列的层状组织, 即剪切场可导致各向异性的组织结构产生。同时, 从组织结构图的变化上看, 可以发现剪切速率越大, 层状结构的厚度越小。图 3 为层状结构的厚度与剪切速率对数的关系, 由图可见, 随着剪切速率的增大, 层状结构的厚度明显减小, 即剪切场有细化材料组织结构的作用。

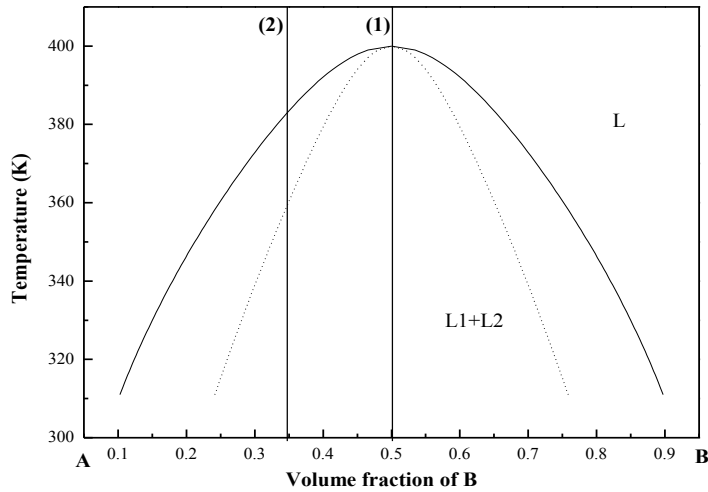


图 1 具有液相 Spinodal 分解的聚合物共混物的热力学相分离图

Fig. 1 Thermodynamic phase diagram of polymer blends with liquid spinodal decomposition

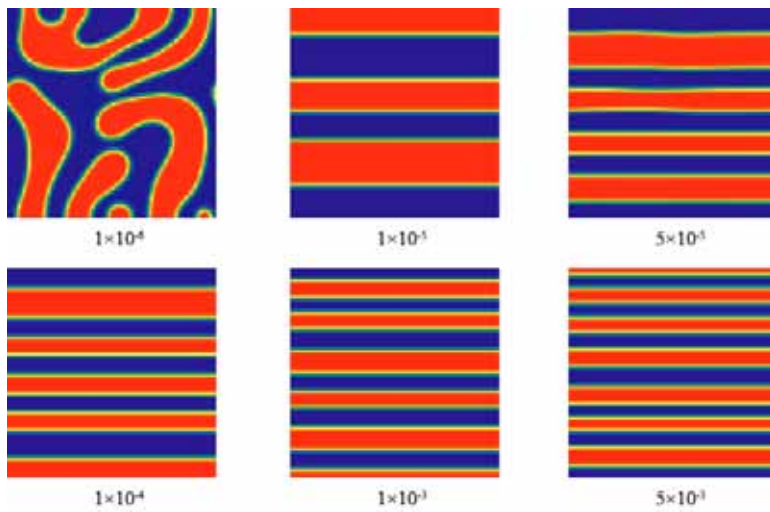


图 2 不同剪切速率下具有临界点成分的二元体系中的相分离组织图

Fig. 2 Phase separation patterns of systems having a critical concentration under different shear rate

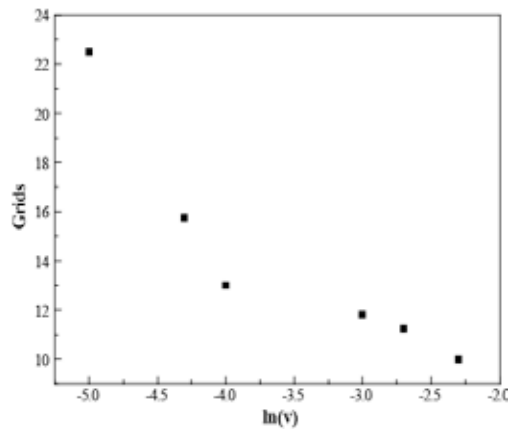


图 3 剪切场作用下，层状组织的厚度与剪切速率的关系 Fig. 3 The thickness of layer under different shear rate

当体系的初始成分偏离临界点成分（体系 2）时，其在不同剪切速率下的相分离演化组织如图 4 所示。当剪切速率较小时，如 $v = 1 \times 10^{-5}$ ，相分离的颗粒在剪切场的作用下沿剪切场方向粘接在一起。随着剪切速率的增加（ $v = 1 \times 10^{-4}$ ），相分离颗粒先后经历粘接成连续结构、连续结构断裂、断裂的组织再粘接等过程。当剪切速率比较大的时候，如 $v = 1 \times 10^{-3}$ ，体系将形成沿剪切场方向的层状连续结构。众所周知，对于两相分离材料，相体积分数决定了相分离的平衡组织结构，平衡时相体积分数接近的体系形成两连续相共存的组织，而对于相体积分数差别较大的体系，相体积分数少的相则形成颗粒相。然而剪切场的加入可容易实现颗粒相到连续相的转变，这将大大改变材料的性能特征。

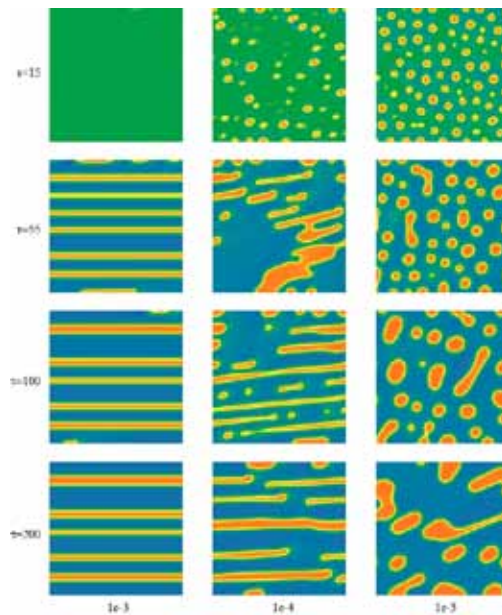


图 4 不同剪切速率下具有偏离临界点成分的二元体系中的相分离组织

Fig. 4 Phase separation pattern evolutions of systems having an off-critical concentration under different shear rate

4. 结论

本研究采用 Flory-Huggins 热力学模型及 Cahn-Hilliard 相场动力学方法考察了剪切场对具有 Spinodal 分解的聚合物共混物材料的组织结构的影响, 实现了材料相分离过程的组织演化可视化研究。结果表明, 剪切场很大程度上影响了共混材料的组织形态, 可实现各向异性材料的制备, 这为共混材料的组织结构设计及制备工艺的选择具有一定的指导作用。但关于什么情况下, 剪切作用扩大或缩小相分离区域的研究, 还有待今后开展进一步的深入研究。

References

- [1] Hashimoto T, Matsuzaka K, Moses E, Onuki A. *Physical Review Letters* 1995; **74**: 126-9.
- [2] Fujioka K, Takebe T, Hashimoto T. *The Journal of Chemical Physic* 1993; **98**: 717-28.
- [3] Lauger J, Laubner C, Gronski W. *Physical Review Letters* 1995; **75**: 3576-9.
- [4] Chan CK, Perrot F, Beysens D. *Physical Review A* 1991; **43**: 1826-39.
- [5] Krall AH, Sengers JV, Hamano K. *Physical Review Letters* 1992; **69**: 1963-1966.
- [6] Ver Strate G, Philippoff W. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 1974; **12**: 267-75.
- [7] Vrahopoulou EP, McHugh AJ. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 1987; **25**: 157-75.
- [8] Rangel-Nafaile C, Metzner AB, Wissbrun KF. *Macromolecules* 1984; **17**: 1187-95.
- [9] Tirrell M. *Fluid Phase Equilibria* 1986; **30**: 367-80.
- [10] Hasegawa H, Tanaka H, Hashimoto T, Han CC. *Journal of Applied Crystallography* 1991; **24**: 672-8.
- [11] Xu XL, Pine DJ, Dixon PK. *Physical Review Letters* 1991; **66**: 2408-11.
- [12] Helfand E, Fredrickson GH. *Physical Review Letters* 1989; **62**: 2468-71.
- [13] Wittmann HP, Fredrickson GH. *Journal de Physique (France) I* 1994; **4**: 1791-812.
- [14] Onuki A. *Physical Review Letters* 1989; **62**: 2472-5.
- [15] Onuki A. *Journal of the Physical Society of Japa*, 1990; **59**: 3423-6.
- [16] Onuki A. *Journal of the Physical Society of Japan* 1990; **59**: 3427-30.
- [17] Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: New York, 1953.
- [18] Cahn JW, Hilliard JE. *The Journal of Chemical Physic* 1958; **28**: 258-67.
- [19] Jones RAL, Richards RW. *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University press: 1999.
- [20] Jacqmin D. *Journal of Computational Physics* 1999; **155**: 96-127.